

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073229

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

---

(51)Int.Cl.

C08J 9/36

C08J 7/04

// C08L 23:00

---

(21)Application number : 04-005936

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1992

(72)Inventor : HAYASHIDA KAZUAKI  
MIYAMORI TAKAO  
KAMO JUN

---

## (54) WATER-REPELLENT POROUS MEMBRANE AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous membrane which is cheaper than a porous film prepared by using a fluoropolymer such as polytetrafluoroethylene as a base and is more excellent in water repellency than a polyolefin such as polyethylene.

CONSTITUTION: This membrane is composed of a porous membrane and a fluoropolymer adhered to the surface of the porous membrane. The membrane is prepared by polymerizing a fluoro monomer in a state adherent to the surface of a porous membrane.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73229

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/36	C E S	7310-4 F		
7/04	C E S S			
// C 08 L 23:00		7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-5936	(71) 出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日 平成4年(1992)1月16日	(72) 発明者 林田 和明 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内 (72) 発明者 宮森 隆雄 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内 (72) 発明者 加茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 撥水性多孔質膜及びその製法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化重合体を基材として用いた多孔質膜よりも安価であり、ポリエチレン等のポリオレフィンよりも撥水性の優れている多孔質膜を提供することにある。

【構成】 多孔質膜の表面にフッ素化重合体が保持される撥水性多孔質膜およびフッ素化モノマーを多孔質膜の表面に付着させた状態で重合する事の特徴とする撥水性多孔質膜の製法にある。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質膜の表面にフッ素化重合体が保持されてなる撥水性多孔質膜。

【請求項2】 フッ素化重合体がメタクリル酸のフッ素化化合物エステルまたはアクリル酸のフッ素化化合物エステルの重合体である請求項1記載の撥水性多孔質膜。

【請求項3】 多孔質膜がポリオレフィンである請求項1記載の撥水性多孔質膜。

【請求項4】 フッ素化モノマーを多孔質膜の表面に付着させた状態で重合する事を特徴とする請求項1記載の撥水性多孔質膜の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、撥水性に優れた多孔質膜及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 撥水性を有する多孔質膜はその撥水性を生かして気液分離などの分野への応用が期待されている。一般に撥水性多孔質膜としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンの多孔質膜があり、より撥水性である多孔質膜としてはポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化重合体の多孔質膜が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ポリエチレン等のポリオレフィンの多孔質膜は安価で多種多様な多孔質膜が知られているが撥水性が不十分なため、例えば蒸気液の濃縮と希釈を行う気化透過式の冷熱出力型濃度差蓄冷装置に用いられる透湿用撥水性多孔質膜としては、フッ素化重合体のようなより撥水性の優れた多孔質膜でなければならないことが知られている。

【0004】 また、ポリエチレン程度の撥水性を有する多孔質膜ではタンパク質が吸着して汚れやすいが、より撥水性にすることによりタンパク質の吸着が少なく汚れにくくなることが期待される。

【0005】 一方、より撥水性が優れているポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化重合体の多孔質膜は高価であるためその用途が限られている。本発明の目的は、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化重合体を基材として用いた多孔質膜よりも安価であり、ポリエチレン等のポリオレフィンよりも撥水性の優れている多孔質膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、多孔質膜の表面にフッ素化重合体が保持されてなる撥水性多孔質膜およびフッ素化モノマーを多孔質膜の表面に付着させた状態で重合する事を特徴とする撥水性多孔質膜の製法にある。

【0007】 本発明における多孔質膜としては、中空糸膜、平膜、管状膜等の任意の形態のものを用いることが

2

でき、また必要に応じて種々の細孔径のものを使用することができ、好ましい例として、膜厚がおよそ20～200μm程度、空孔率がおよそ20～90%程度、ガスフラックス500～5000000l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、細孔径が0.01～10μm程度のものを挙げることができる。

【0008】 また多孔質膜を構成する素材としては特に限定はしないがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロース誘導体等が挙げられ、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1である。

【0009】 多孔質膜の細孔構造としては様々なものを用いることができるが、その中でも空孔率が大きく目詰まりによる性能低下が少ないという点から延伸法によって得られる多孔質膜が好ましく用いられる。延伸法による多孔質膜とは、マイクロフィブリルと節部によって形成されるスリット状の微小空間が3次元的に相互に連通した細孔構造を有する多孔質膜であり、例えば特公昭56-52123号、特公昭63-42006号各公報等に記載された多孔質膜が挙げられる。

【0010】 本発明における多孔質膜の表面とは、多孔質膜の両外面及び細孔内部の内表面を含む部分を行い、多孔質膜に所望の撥水性を付与できるように多孔質膜表面の少なくとも一部にフッ素化重合体を保持させる。良好な撥水性を得るには、多孔質膜の表面のほぼ全面に均一にフッ素化重合体を保持されることが望ましく、好ましくは多孔質膜の表面の80%以上にフッ素化重合体を保持させるのがよい。

【0011】 多孔質膜表面に保持されるフッ素化重合体の量は多孔質膜の空孔率や細孔径にも依存するが、多孔質膜の重量に対しておよそ1～70重量%程度であることが好ましい。

【0012】 保持させてなるのは保存中や使用中に容易に脱離しない程度にフッ素化重合体が多孔質膜表面に強固に結合しない密着されていることをいい、フッ素化重合体が多孔質膜表面に化学結合していてもよく、フッ素化重合体が細孔部分にアンカー効果によって密着していてもよく、化学結合やアンカー効果による保持が混在していてもよい。

【0013】 本発明におけるフッ素化重合体とは、疎水性の多孔質膜の素材であるポリエチレンやポリプロピレンなどよりも撥水性で、該フッ素化重合体の水との接触角がポリエチレンやポリプロピレンの接触角よりも大きい90°以上、より好ましくは100°以上であるフッ素を含む重合体であればよく、メタクリル酸のフッ素化化合物エステル、例えばC(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-R (n=0～15, R=HまたはF)、C(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

3

(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CR(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (n=0~15、R=HまたはF)、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>R (n=0~15、R=HまたはF)、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CR(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (n=0~15、R=HまたはF)等、または、アクリル酸のフッ素化合物エステル、例えばCH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>R (n=0~15、R=HまたはF)、CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CR(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (n=0~15、R=HまたはF)、CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>R (n=0~15、R=HまたはF)、CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CR(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (n=0~15、R=HまたはF)等、または、含フッ素オレフィン、例えばCRR'=CR'R<sub>1</sub> (R=FまたはHまたはCH<sub>3</sub>、R'=FまたはHまたはCH<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>は含フッ素官能基)等のフッ素化モノマーの重合体、および、該フッ素化モノマーの2種以上もしくは該フッ素化モノマーと他の反応性モノマーとの共重合体、および、該フッ素化モノマーと架橋性モノマーとの架橋重合体が挙げられる。また該フッ素化重合体は撥水性を阻害しない程度に公知の安定剤、他の重合体等の添加物を含んでいてもよい。

【0014】本発明における撥水性多孔質膜とは、多孔質膜の表面にぬれ指数標準液N<sub>o</sub>. 31 (表面張力31 dyn/cm)を0.5秒で塗布し2秒後の状態が着色せずぬれ指数標準液をはじいていなくなるものをいい、使用時に該多孔質膜の撥水性が実用的に発現することが望ましい。

【0015】次にフッ素化モノマーを多孔質膜の表面において重合させる撥水性多孔質膜の製法について説明する。本発明においてフッ素化モノマーを多孔質膜の表面に付着させる方法としては、種々の方法を採用することができる。例えば適当な溶媒にフッ素化モノマーまたは更に重合開始剤を溶解させた溶液を調製し、多孔質膜をその溶液に浸漬する方法、あるいは多孔質膜でモジュールを作成した後その溶液を多孔質膜内に注入する方法等により該溶液を多孔質膜に含浸させた後、溶媒を揮発除去させる方法が採用できる。

【0016】溶媒で希釈した溶液を用いることによって多孔質膜の細孔を塞ぐことなく多孔質膜の全体にわたってフッ素化モノマーをほぼ均一に付着させることができる。また該溶液のフッ素化モノマーの濃度や浸漬時間を変化させることによりフッ素化モノマーの付着量が調整できる。

【0017】前記の溶液を調製する場合の溶媒としては、フッ素化モノマーよりも沸点が低く、かつフッ素化モノマーを溶解することが可能な有機溶剤が利用されるが、重合開始剤をも溶解できる溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒としてはメタノール、エタノール、

4

プロパノール、イソプロパノールのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、酢酸エチル、ヘキサン等を挙げることができる。

【0018】有機溶媒の沸点は特に限定されないが、重合工程前の溶媒除去が容易であることを考慮するとおよそ100℃以下であることが好ましく、およそ80℃以下であることがより好ましい。

【0019】溶液中におけるフッ素化モノマーと溶媒との組成は溶媒の種類や目標とするフッ素化重合体の保持量等を考慮して適宜選択すればよく、溶媒10重量%に対しておよそ1~50重量%であることが望ましい。

【0020】これらの溶液を用いて多孔質膜に対して浸漬処理または圧入処理する際の浸漬時間または圧入時間はおよそ0.5秒~30分間程度が望ましく、多孔質膜に対するぬれ特性が良好な溶液を用いた場合ほどより短時間で実施することができ、このようにしてフッ素化モノマーまたは更に重合開始剤を多孔質膜の表面に付着させた多孔質膜は余分な液を除去し、更に必要に応じて細孔内部の溶媒を蒸発除去した後、次の重合工程に移る。

【0021】本発明においては熱重合法、光重合法、放射線重合法、プラズマ重合法等の重合方法を採用することができ、重合開始剤は公知のものを用いることができる。熱重合法の場合、重合温度は開始剤の分解温度以上であり、また多孔質の膜構造を変化させることなくかつ膜質を損傷しない程度以下の温度が望ましく、30℃~100℃程度の温度が望ましい。また加熱時間は重合開始剤の種類と加熱温度に依存するが10秒間~60分間程度が望ましい。

【0022】多孔質膜の表面に付着したフッ素化モノマーを上記の方法によって重合することにより多孔質膜の表面にフッ素化重合体によって被覆される。フッ素化重合体が生じた後は、必要に応じて適当な洗浄溶液を用い浸漬法や圧入法によって多孔質膜表面に存在する未反応モノマーや遊離したポリマー等の不要成分を除去することができる。以上、各工程について別に説明してきたが、本発明においては多孔質膜の表面へのフッ素化モノマーの付着、溶媒除去、重合、重合後の洗浄等をほぼ連続的に行うこともできる。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。各実施例、比較例で得られた多孔質膜は次の方法を用いて評価した。

(1) フッ素化モノマーの付着量：多孔質膜の処理前の重量と処理後の重量の変化量を測定する。

(2) ぬれ試験：得られた多孔質膜の表面にぬれ指数標準液N<sub>o</sub>. 31 (表面張力31 dyn/cm)を0.5秒で塗布し2秒後の状態が着色しているかそれともぬれ指

5

標準液をはじいているかを観察する。

(3) 透過液圧：イオン交換水60重量%、エタノール40重量%の溶液（25℃における表面張力30dyn/cm）を調製する。この溶液を中空糸膜の内部より圧力をかけて透過させるとき、多孔質膜の全体から透過し始めるときの圧力を測定する。

#### 【0024】実施例1

多孔質膜として内径270μm、膜厚79μm、パブルポイント3、8kg/cm<sup>2</sup>、ガスフラックス150000 l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、空孔率63%のポリエチレン製多孔質中空糸膜EHF（三菱レイヨン（株）製）を用いて、フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロオクチル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）15重量%、重合開始剤V-70（和光純薬製）0.15重量%およびアセトン85重量%の溶液に約15秒間浸漬した後、45℃空素ガス雰囲気中でアセトンを除去し、80℃空素ガス雰囲気中でフッ素化モノマーを重合する。その後アセトンで不成分を除去し、80℃で乾燥する。このようにして得られた撥水性多孔質膜のフッ素化モノマー付着量、染め試験、透過液圧の評価結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例2

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロヘキシル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0026】実施例3

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロデシル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0027】実施例4

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロ-5-メチルヘキシル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF(CH<sub>3</sub>)（ダイキン工業（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0028】実施例5

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロ-7-メチルオクチル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CF(CH<sub>3</sub>)（ダイキン工業（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0029】実施例6

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフル

6

オロ-9-メチルデシル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CF(CH<sub>3</sub>)（ダイキン工業（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0030】実施例7

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルエステルCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）を用いて60℃で重合する以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0031】実施例8

多孔質膜として内径546μm、膜厚112μm、パブルポイント4、2kg/cm<sup>2</sup>、ガスフラックス120000 l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、空孔率64%のポリエチレン製多孔質中空糸膜EHF（三菱レイヨン（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0032】実施例9

多孔質膜として内径270μm、膜厚55μm、パブルポイント2、2kg/cm<sup>2</sup>、ガスフラックス270000 l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、空孔率72%のポリエチレン製多孔質中空糸膜EHF（三菱レイヨン（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0033】実施例10

多孔質膜として内径200μm、膜厚22μm、パブルポイント12、5kg/cm<sup>2</sup>、ガスフラックス70000 l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、空孔率50%のポリプロピレン製多孔質中空糸膜KPF（三菱レイヨン（株）製）を用いる以外は実施例1と同様にして、表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。

#### 【0034】比較例1

実施例1で未処理の多孔質膜。その性能を表1に示す

#### 【0035】比較例2

実施例8で未処理の多孔質膜。その性能を表1に示す

#### 【0036】比較例3

実施例9で未処理の多孔質膜。その性能を表1に示す

#### 【0037】比較例4

実施例10で未処理の多孔質膜。その性能を表1に示す

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の撥水性多孔質膜は多孔質膜の表面にフッ素化重合体が保持することにより、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化重合体を基材として用いた多孔質膜よりも安価で、ポリエチレン等のポリオレフィンよりも撥水性の優れている多孔質膜を得ることができるものである。

#### 【0039】

【表1】

7  
表 1

	フッ素化重合体 付着量 (wt%)	透溶液圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	染め試験 <sup>1)</sup>
実施例 1	25.5	3.1	×
" 2	24.0	2.1	×
" 3	25.1	3.3	×
" 4	24.8	2.5	×
" 5	24.7	3.1	×
" 6	25.0	3.4	×
" 7	13.5	2.7	×
" 8	22.5	3.9	×
" 9	26.7	1.9	×
" 10	26.5	4.8	×
比較例 1	—	1.0	○
" 2	—	1.1	○
" 3	—	0.3	○
" 4	—	1.1	○

1) ○は染色したもの。×は染色しなかったもの。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】実施例1

多孔質膜として内径270μm、膜厚79μm、パブルポイント3.8kg/cm<sup>2</sup>、ガスフラックス150000 l/m<sup>2</sup>・hr・0.5kg/cm<sup>2</sup>、空孔率63%のポリエチレン製多孔質中空糸膜EHF（三菱レイヨン（株）製）を用いて、フッ素化モノマーとしてメタクリル酸-2-（ペルフルオロオクチル）エチルエステルCH<sub>2</sub>=C（CH<sub>2</sub>）COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>（CF<sub>2</sub>）<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）15重量%、重合開始剤V-70（和光純薬製）0.15重量%およびアセトン85重量%の溶液に約15秒間浸漬した後、45℃窒素ガス雰囲気

中でアセトンを除去し、80℃窒素ガス雰囲気中でフッ素化モノマーを重合した。その後アセトンで不要成分を除去し、80℃で20時間乾燥した。このようにして得られた撥水性多孔質膜のフッ素化モノマー付着量、染め試験、透溶液圧の評価結果を表1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例7

フッ素化モノマーとしてメタクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルエステルCH<sub>2</sub>=C（CH<sub>2</sub>）COOCH<sub>2</sub>（CF<sub>2</sub>）<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>（ダイキン工業（株）製）を用いて60℃で重合する以外は実施例1と同様にして表1に示す性能を有する撥水性多孔質膜を得た。